

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-099395

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

C02F 1/72

C02F 1/72

C02F 1/32

C02F 1/42

(21)Application number : 10-113185

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1998

(72)Inventor : YANO DAISAKU
MURAKAMI TAKESHI

(30)Priority

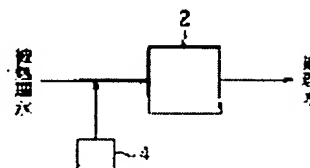
Priority number : 09202818 Priority date : 29.07.1997 Priority country : JP

(54) TREATMENT OF ORGANIC MATTER CONTAINING WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the efficiency in oxidizing and decomposing org. matter by irradiating the org. matter-contg. water with UV, to oxidize and remove the org. matter difficult to remove by the conventional UV oxidation method and to reduce the cost of treating the water.

SOLUTION: The water to be treated is admixed with a sulfur compd. contg. a peroxide group and oxidized with UV. For example, the water to be treated is admixed with the sulfur compd. by an adding means 4 and then oxidized with UV by a UV irradiator 2. (1) The water is heated, as required. (2) The inorg. matter contained in the water is previously removed or decomposed, and then a sulfur compd. is added to the water. (3) A light source with the main emission wavelength in a ≤ 300 nm region is used as the UV source. (4) The addition of the sulfur compd. to the water is controlled to >0.6 to <1 times the theoretical atm. necessary to oxidize and decompose the org. matter. (5) After the UV oxidation treatment The treated water is deionized. (6) The sulfur compd. remaining in the water is removed between the UV oxidation and deionization.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.11.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-99395

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 2 F 1/72

識別記号

1 0 1

F I

C 0 2 F 1/72

1 0 1

Z

1/32

1/32

1/42

1/42

B

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-113185

(22)出願日 平成10年(1998) 4月23日

(31)優先権主張番号 特願平9-202818

(32)優先日 平 9 (1997) 7 月29日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72)発明者 矢野 大作

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

(72)発明者 村上 健

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

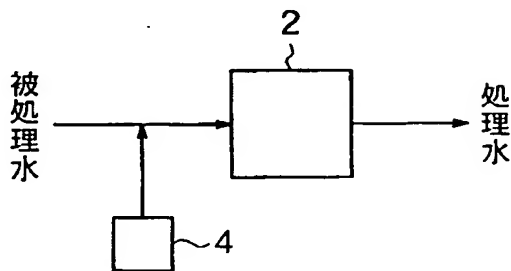
(74)代理人 弁理士 畑中 芳実 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機物含有水の処理方法

(57)【要約】

【課題】 有機物を含む水に紫外線照射を行うことにより有機物を酸化分解して除去するに当たり、有機物の酸化分解効率を向上させ、また従来の紫外線酸化法では除去が困難であった有機物を酸化分解できるようにし、かつ被処理水の処理コストの低減を図る。

【解決手段】 被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加して紫外線酸化処理を行う。例えば、添加手段4より被処理水に前記硫黄化合物を添加した後、紫外線照射装置2で紫外線酸化処理を行う。必要に応じ、①被処理水を加熱する、②被処理水中に含まれる被酸化性無機物を予め除去又は分解した後、被処理水に前記硫黄化合物を添加する、③紫外線光源として主たる発光波長が300nm以下の領域に存在する光源を用いる、④被処理水への前記硫黄化合物の添加量を、有機物を酸化分解するのに必要な理論量の0.6倍を超え1倍未満の量とする、⑤紫外線酸化処理を行った後にその処理水の脱イオン処理を行う、⑥紫外線酸化処理と上記脱イオン処理との間に被処理水中に残存する前記硫黄化合物の除去処理を行う、といった手段を採る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理水に紫外線を照射することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する紫外線酸化処理を行うに当たり、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加して前記紫外線酸化処理を行うことを特徴とする有機物含有水の処理方法。

【請求項2】 被処理水を加熱した状態で紫外線酸化処理を行う請求項1に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項3】 被処理水を40℃以上100℃未満に加熱した状態で紫外線酸化処理を行う請求項2に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項4】 被処理水中に含まれる被酸化性無機物を予め除去又は分解した後、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加する請求項1～3のいずれか1項に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項5】 被処理水に紫外線を照射する光源として、主たる発光波長が300nm以下の領域に存在する光源を用いる請求項1～4のいずれか1項に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項6】 被処理水へのペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去するのに必要な理論量の0.6倍を超え1倍未満の量とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項7】 紫外線酸化処理を行った後に、さらに紫外線酸化処理水の脱イオン処理を行う請求項1～6のいずれか1項に記載の有機物含有水の処理方法。

【請求項8】 紫外線酸化処理と脱イオン処理との間に、紫外線酸化処理水中に存在するペルオキシド基を含む硫黄化合物の除去処理を行う請求項7に記載の有機物含有水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する方法に関し、特に、被処理水に紫外線を照射することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】被処理水中に含まれる有機物を分解して除去する方法として、従来より、生物処理法、フェントン処理法、オゾン処理法等が知られている。また、光化学反応によってヒドロキシラジカル等の活性種を発生させ、この活性種によって有機物を酸化分解して除去する方法も知られている。

【0003】これらの方法の中でも、被処理水に特定波長の紫外線を照射することによりヒドロキシラジカル等の活性種を発生させる方法、すなわち紫外線酸化法は、他に類を見ない強力な酸化力を有していることが知られている。

【0004】また近年は、有機物の酸化分解効率をさら

に高めるために、予め被処理水に過酸化水素又はオゾンを追加した後、この被処理水に紫外線を照射する紫外線酸化法も行われている。この紫外線酸化法では、紫外線を吸収した過酸化水素又はオゾンがヒドロキシラジカル等の反応活性の高い化学種を生成し、これら化学種が被処理水中に含まれる有機物と反応することで、有機物を酸化分解して除去する。

【0005】上述した紫外線酸化法は、廃水処理あるいは純水製造といった、被処理水中に含まれる有機物を効率良く除去することが必要とされる工程に好適に用いられる。例えば、工業廃水、し尿廃水、ごみ処理場からの浸出水等の廃水は、有害物質、汚染物質等の除去処理をしたのち環境中へ排出することが求められており、その内の有機物の処理法として従来より行われている方法には、先に挙げた生物処理法、フェントン法等がある。しかしいずれの方法も、有機物の種類や濃度によっては十分満足な結果が得られないことがあり、したがってこのような難分解性有機物を含む廃水の処理には、紫外線酸化法が好適である。

【0006】また例えば、半導体製造用水として用いられる超純水は、年々その使用量が増大していると同時に、LSI集積度の増加に伴って更なる水質の向上が要求されている。超純水の製造に当たっては、原水中に含まれる無機物及び有機物の除去処理が行われているが、なかでも有機物の除去は超純水の水質を向上させる上で、極めて重要な処理である。

【0007】原水中に含まれる有機物の除去は、種々の単位操作を組み合わせて行うのが一般的である。例えば、凝集沈殿、活性炭による吸着、イオン交換、逆浸透膜や限外濾過膜を用いた分離等の処理が行われ、これらの処理によって大部分の有機物を除去した後、残存する有機物については紫外線酸化法により酸化分解して除去することが行われている。また、超純水を半導体製造時の洗浄用水として使用した後の洗浄排水の一部を回収し、溶存する有機物を紫外線酸化法によって酸化分解した後、再利用することが行われている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記の如き、被処理水に過酸化水素又はオゾンを追加した後、紫外線を照射することにより、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する方法においては、被処理水中に含まれる有機物の種類によっては、極めて分解速度が遅くなるという問題があった。

【0009】具体的には、上記のように紫外線酸化法で分解が困難な有機物として、例えば、エステル類として酢酸ブチル等、アミノ酸としてグリシン等、窒素化合物としてエチレンジアミン四酢酸、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、メラニン、ヘキサメチレンテトラミン、モノエチルアニリン、ジエチルアニリン、アクリロニトリル、ホルムアミ

ド、ニトロベンゼン等、硫黄化合物としてジメチルスルホキシド等、ケトン類としてメチルイソブチルケトン等、エーテル類としてエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等、アルコール類として第三ブチルアルコール、ジエチレングリコール等、フェノール類としてピロガロール等、芳香族炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等、置換芳香族炭化水素として α -メチルナフタレン等、ハロゲン化炭化水素としてトリクロロエチレン、エチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ポリ塩化ビフェニル類、ダイオキシン類等、自然由来の有機物としてフミン酸、リグニン等や、その他これらに類似する有機物が挙げられる。

【0010】また例えば、半導体現像工程において剥離剤として用いられるテトラメチルアンモニウムヒドロキシドは、過酸化水素又はオゾンを追加した後に紫外線を照射してもほとんど分解されない。したがって、半導体製造工程より排出されるテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む排水に過酸化水素又はオゾンを追加し、さらに紫外線を照射する処理を行っても、排水からテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを除去し回収水として再利用することは不可能であった。

【0011】一方、紫外線酸化法を用いた有機物の除去に要する処理コストは、大部分が紫外線を照射する光源の電力費であるから、この電力費を節減することは有機物含有水の処理コストを低減することにつながる。したがって、いかにして紫外線照射による有機物の酸化分解効率を増大させるかが、重要な技術課題として従来より検討されてきた。

【0012】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、有機物の酸化分解効率を向上させることができ、かつ従来の紫外線酸化法では除去が困難であった有機物を酸化分解することができるとともに、被処理水の処理コストの低減に寄与できる有機物含有水の処理方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために種々研究を重ねたところ、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加するとともに、この被処理水に紫外線を照射することで、被処理水中に含まれる有機物を効率良く酸化分解でき、かつ従来の紫外線酸化法では除去が困難であった有機物を酸化分解することができる上、このときに紫外線光源として低圧水銀ランプを用いることにより、電力費を大幅に低減できるという、極めて重要な知見を得た。さらに、本発明者らは、前記紫外線酸化反応では副生成物として硫酸イオンが生じるが、高純度の水を得るためには、上記硫酸イオンを除去するために紫外線酸化処理の処理水に脱イオン処理を施せばよいことに想到した。

【0014】本発明は、上記知見に基づいてなされたも

ので、被処理水に紫外線を照射することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する紫外線酸化処理を行うに当たり、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加して前記紫外線酸化処理を行うことを特徴とする有機物含有水の処理方法を提供する。

【0015】また、本発明者らは、後述するように、前述した基本的な構成にさらに下記構成①～⑥を付加することにより、本発明の目的をより効果的に達成できることを見出した。

10 ①被処理水を加熱した状態で紫外線酸化処理を行うこと。特に、被処理水を40℃以上100℃未満に加熱した状態で紫外線酸化処理を行うこと。

②被処理水中に含まれる被酸化性無機物を予め除去又は分解した後、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加すること。

③被処理水に紫外線を照射する光源として、主たる発光波長が300nm以下の領域に存在する光源を用いること。

④被処理水へのペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去するのに必要な理論量の0.6倍を超え1倍未満の量とすること。

⑤前記紫外線酸化処理を行った後に、さらに紫外線酸化処理水の脱イオン処理を行うこと。

⑥紫外線酸化処理と⑤で述べた脱イオン処理との間に、紫外線酸化処理水中に存在するペルオキシド基を含む硫黄化合物の除去処理を行うこと。

【0016】以下に本発明を詳細に説明する。本発明を行う工程図の一例を図1に示す。図1において、2は紫外線照射装置、4はペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加手段（以下単に添加手段という）を示す。この工程図に示されているように、まず添加手段4より適当量のペルオキシド基を含む硫黄化合物を被処理水に添加する。次に、紫外線照射装置2により被処理水に紫外線を照射する紫外線酸化処理を行い、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する。これにより、被処理水中に含まれる有機物を著しく低減せしめることができる。また、特に図示しないが、添加手段4より適当量のペルオキシド基を含む硫黄化合物を紫外線照射装置2内の被処理水に直接添加してもよい。

【0017】ここでペルオキシド基を含む硫黄化合物とは、分子構造中にペルオキシド基 $[-O-O-]$ を含む硫黄化合物のことであり、かかる硫黄化合物としては、例えば、ペルオキシ二硫酸イオン $S_2O_8^{2-}$ を含む塩又は酸や、ペルオキシ硫酸イオン SO_5^- を含む塩又は酸などを挙げることができる。本発明で好適に使用できるペルオキシド基を含む硫黄化合物として、より具体的には、入手の容易さ及び取り扱いの容易さから、ペルオキシ二硫酸ナトリウム塩 $Na_2S_2O_8$ 、ペルオキシ二硫酸アンモニウム塩 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、ペルオキシ二硫酸カリウ

ム塩 $K_2S_2O_8$ 等を挙げることができる。また、ペルオキシ硫酸イオンを含む複塩であるオキソソ（Oxone・デュボン社商品名）なども好ましい。

【0018】ペルオキシド基を含む硫黄化合物は、紫外線を照射することで遊離ラジカルを生じる。例えば、ペルオキシ二硫酸イオンに紫外線を照射することで遊離ラジカルを生成する反応は次式（1）の通りである。



【0019】この遊離ラジカル $SO_4^{\cdot -}$ は非常に強い酸化力を有しており、次式（2）に示される反応に従い有機物を酸化せしめ、最終的に有機物を完全に酸化分解に至らしめることが可能である。なお、式（2）における e^- は有機物より奪う電子である。



【0020】式（1）及び（2）の反応は、被処理水の pH に依らず進行するが、容器材質の腐食を防ぐため、紫外線酸化処理時における被処理水の pH は 2～12 とすることが好ましい。また、必要に応じ、被処理水の pH を調整するために、被処理水に酸又はアルカリ溶液を添加する pH 調整剤注入装置を設けてもよい。

【0021】本発明において、有機物を酸化分解するに当たり、紫外線照射装置 2 の反応槽内に酸化反応を促進せしめる触媒を配置し、被処理水を該触媒に接触させながら酸化分解反応を行わせてもよい。該触媒としては、白金系、パラジウム系、マンガン系等の酸化反応を促進せしめる効果を持つ公知の触媒を用いることができる。また、二酸化チタン、酸化タングステン等の紫外線を照射することで酸化反応を促進する光触媒を用いることも好ましい。

【0022】紫外線照射装置 2 の反応槽としては、押し出し流れを形成させる円筒形反応容器、完全混合流れを形成させる槽型反応容器といった公知の反応槽を用いることができる。また、反応槽内の濃度分布を均一にするために、該反応槽に攪拌装置を装備するのも好ましい。攪拌装置としては、公知の装置を用いることができ、例えば、反応槽底部に備えた散気板より空気泡を生成させ攪拌する装置、反応槽の内部あるいは外部に流体循環ポンプを設置し攪拌する装置等を使用できる。

【0023】而して本発明の如く、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加した被処理水を紫外線酸化装置 2 に通過せしめた場合には、有機物濃度を著しく低減せしめた処理水を得ることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】前記①～⑥の構成を付加した本発明の有機物含有水の処理方法について説明する。まず、①の点について述べる。本発明者らは、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加した被処理水に紫外線を照射し、有機物を酸化分解して除去するに当たり、被処理水を加熱した状態で紫外線酸化処理を行うと、有機物の酸化分解速度が著しく増大し、有機物の除去効率を向上せ

しめることができるという重要な知見を見出した。また、紫外線酸化処理終了後の加熱状態にある紫外線酸化処理水を熱交換器に供給し、該熱交換器内で被処理水との間で熱交換を行うことで、熱エネルギーの有効な回収を図ることができ、処理コストを低減できることを見出した。

【0025】①の構成を付加した本発明を行う工程図の一例を図 2 に示す。図 2 において、2 は紫外線照射装置、4 は添加手段、6 は熱交換器、8 は補助加熱装置を示す。熱交換器 6 では被処理水と紫外線酸化処理水との熱交換を行い、補助加熱装置 8 では被処理水の加熱を行う。この工程図に示されているように、添加手段 4 より適当量のペルオキシド基を含む硫黄化合物を被処理水に添加した後、この被処理水を熱交換器 6 に通し、加熱状態にある紫外線酸化処理水から熱エネルギーを回収し被処理水を加熱せしめる。次いで、この被処理水を補助加熱装置 8 により所定の温度まで加熱した後、紫外線照射装置 2 において有機物を酸化分解し除去せしめる。次いで、この紫外線酸化処理水を熱交換器 6 に通して被処理水に熱エネルギーを供給するとともに、紫外線酸化処理水の温度を低下させる。

【0026】したがって、本発明においては、紫外線酸化処理終了後の加熱状態にある紫外線酸化処理水を熱交換器に流入せしめ、該熱交換器内で被処理水との間で熱交換を行わせて被処理水を予備加熱するとともに、補助加熱手段を用いてさらに被処理水を加熱することが特に好ましい。

【0027】ここで、補助加熱装置 8 の加熱手段としては、電気加熱ヒーターを用いる手段、蒸気加熱を用いる手段等の公知の手段を適用できる。また、特に図示しないが、補助加熱装置 8 は紫外線照射装置 2 内に設置しても構わない。さらに、特に図示しないが、添加手段 4 より適当量のペルオキシド基を含む硫黄化合物は、熱交換器 6 又は補助加熱装置 8 通過後の加熱された被処理水に添加してもよく、紫外線照射装置 2 内の被処理水に直接添加してもよい。

【0028】①の構成を付加した本発明は、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を含有しかつ加熱状態にある被処理水に紫外線を照射することで有機物の酸化分解を行うが、被処理水の水温が高いほどこの有機物の酸化分解速度は増大する傾向を示し、したがって被処理水の水温は高ければ高いほど有機物の除去効率は向上する。

【0029】ただし、本発明において特に好ましいのは、被処理水を 40℃以上 100℃未満に加熱した状態で紫外線酸化処理を行うことである。被処理水の水温が 100℃に達すると沸騰が起きて取り扱いが面倒となり、40℃未満では加熱による有機物の除去効率の向上が加熱に要するコストに見合わない。より好ましい被処理水の水温は、40℃以上 70℃以下である。70℃を越えると加熱コストが高くなり、経済的に得策でない。

【0030】②の点について述べる。本発明者らは、被処理水中に含まれる被酸化性無機物を予め除去又は分解した後に、被処理水にペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加することで、ペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を著しく低減できること、すなわち処理コストを効果的に低減できることを見出した。

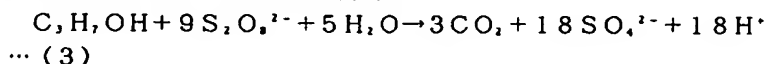
【0031】ここで、被酸化性無機物とは、ペルオキシド基を含む硫黄化合物に紫外線を照射したときに生じる遊離ラジカルにより酸化され得る無機物のことをいう。被酸化性無機物が被処理水に含まれていた場合、ペルオキシド基を含む硫黄化合物は、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解するのに必要な量に加え、これら被酸化性無機物を酸化するために消費される量が余分に必要となる。したがって、予め被酸化性無機物を除去した後に、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加することで、ペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を低減できるという効果が得られる。

【0032】②の構成を付加した本発明を行う工程図の一例を図3に示す。図3において、2は紫外線照射装置、4は添加手段、10は被酸化性無機物処理装置を示す。この工程図に示されているように、被酸化性無機物処理装置10により被処理水中に含まれる被酸化性無機物を除去又は分解した後に、添加手段4によりペルオキシド基を含む硫黄化合物を被処理水に添加し、さらに被処理水を紫外線照射装置2に通水する。

【0033】被酸化性無機物としては、例えば、亜硫酸イオン、次亜塩素酸イオン等のイオン状の化学種があるが、これらは通常の脱イオン処理、例えばイオン交換樹脂による吸着処理、あるいは逆浸透膜を用いた分離処理などを適用して除去することができる。

【0034】また、過酸化水素、オゾン等もペルオキシド基を含む硫黄化合物に紫外線を照射したときに生じる遊離ラジカルにより酸化され得る無機物であり、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加する前に予め除去又は分解を行うことが好ましい。過酸化水素、オゾン等の除去又は分解には公知の方法を用いることができ、例えば、活性炭等を用いた分解又は吸着処理による除去方法や、触媒を用いた分解処理方法などを適用することができる。

【0035】③の点について述べる。本発明者らは、被処理水に紫外線を照射する光源として、主たる発光波長*



式(3)から明らかなように、1モルのイソプロピルアルコールを完全酸化分解するのに必要なペルオキシ二硫酸イオンは9モルである。

【0040】しかしながら本発明者らは、ペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量と、有機物の分解量の関係を詳細に調べた結果、ペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量は、上記理論量の0.6倍を超え1倍未満で十

*が300nm以下の領域に存在する光源、すなわち低圧水銀ランプを用いることにより、紫外線を照射する光源の電力費を著しく低減せしめることができることを見出した。

【0036】紫外線を照射する光源としては、水銀ランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、インジウムランプ、タリウムランプ、紫外線発光レーザー等があるが、通常、紫外線酸化装置には、ランプ費用、寿命、取り扱い易さなどの面から、水銀ランプが用いられている。水銀ランプにはさらに、主たる発光波長が365nmである高圧水銀ランプと、主たる発光波長が254nmである低圧水銀ランプとがある。

【0037】本発明者らは、ペルオキシド基を含む硫黄化合物の紫外線吸収波長を詳細に検討した結果、図4に示すように、ペルオキシド基を含む硫黄化合物は、波長300nm以下の紫外線のみを吸収するという重要な知見を得た(後記実験例1)。ペルオキシド基を含む硫黄化合物は、吸収した紫外線のエネルギーを使い遊離ラジカルを生成する。したがって、主たる発光波長が365nmである高圧水銀ランプを光源として用いた場合、大部分の光エネルギーがペルオキシド基を含む硫黄化合物に吸収されることなく無駄に消費されることは明らかである。一方、主たる発光波長が254nmである低圧水銀ランプを光源として用いた場合、大部分の光エネルギーがペルオキシド基を含む硫黄化合物に吸収されるため、効率良く遊離ラジカルを生成せしめることができる。すなわち、紫外線照射のために必要な電力コストを著しく低減せしめることが可能である。

【0038】④の点について述べる。本発明者らは、ペルオキシド基を含む硫黄化合物を添加した被処理水に対して紫外線酸化処理を行うに当たり、被処理水へのペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量は、被処理水中に含まれる有機物を完全酸化分解するのに必要な理論量の0.6倍を超え1倍未満の量で十分であることを見出した。

【0039】上記の理論量とは、下記反応式から導かれる量のことである。ここでは、有機物がイソプロピルアルコール、ペルオキシド基を含む硫黄化合物がペルオキシ二硫酸イオンである場合を例に説明する。このとき、有機物の酸化分解反応は次式(3)のように表される。

分であることを見出したものである。ペルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を上記範囲とすることにより、該化合物の添加量を低減せしめること、すなわち処理コストを著しく低減せしめることが可能である。また、反応の副生成物である硫酸イオンの量が少なくなるため、本発明を後述する⑤の発明と共に用いるとき、⑤の発明で用いられる脱イオン処理装置の装置規模を縮小するこ

とが可能となる。

【0041】なお、ベルオキシド基を含む硫黄化合物の添加量を前記理論量の0.6倍以下とすることは、処理水中に有機物が残留するため適当でない。また、被処理水に有機物が複数種類存在する場合、被処理水中に含まれる有機物を完全酸化分解するのに必要な理論量とは、被処理水中に含まれる種類の異なる有機物のそれぞれについて、完全分解するのに必要な理論量と該有機物の存在比の積を算出し、さらにそれらを加算した値であることは言うまでもない。

【0042】⑤の点について述べる。本発明者らは、前記紫外線酸化処理終了後の紫外線酸化処理水に脱イオン処理を施すことで、有機物濃度及び硫酸イオン濃度等のイオン濃度を著しく低減せしめた処理水を得ることができ、得られた処理水は例えば純水としての利用が可能であることを見出した。なお、ここでいう「純水」という用語は、一般には必ずしも明確に定義分けされていない純水、超純水等の語で説明される高純度な水を総称した用語である。

【0043】被処理水にベルオキシド基を含む硫黄化合物を添加し、紫外線を照射することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解して除去する方法は、前記式(1)及び(2)に示したように、反応の副生成物として硫酸イオンを生じるが、紫外線酸化処理終了後にさらに該硫酸イオンを除去する脱イオン処理を施すことにより、純水としても利用が可能な処理水を得ることができる。脱イオン処理の種類に限定はないが、例えば、イオン交換樹脂によるイオン交換処理、逆浸透膜を用いた脱イオン処理等が挙げられる。

【0044】⑤の構成を付加した本発明を行う工程図の一例を図5に示す。図5は、図1に示した実施形態例に⑤の構成を付加したもので、図5において、2は紫外線照射装置、4は添加手段、14は脱イオン処理装置を示す。この工程図に示されているように、添加手段4よりベルオキシド基を含む硫黄化合物を被処理水に添加し、次に紫外線照射装置2により紫外線酸化処理を行った後、この紫外線照射装置2の処理水を脱イオン処理装置14で処理する。

【0045】なお、図示してはいないが、前述の図2及び図3に示した実施形態例においても、紫外線照射装置2の後段に脱イオン処理装置を付設し、紫外線照射装置2の処理水を脱イオン処理装置でさらに脱イオン処理する構成とすることもできる。

【0046】⑥の点について述べる。本発明者らは、紫外線酸化処理終了後の紫外線酸化処理水に残留するベルオキシド基を含む硫黄化合物を除去せしめた後に脱イオン処理を行うことで、脱イオン処理装置の酸化による劣化を著しく低減せしめることを見出した。

【0047】⑥の構成を付加した本発明を行う工程図の一例を図6に示す。図6において、2は紫外線照射装

置、4は添加手段、14は脱イオン処理装置、16はベルオキシド基を含む硫黄化合物除去装置を示す。この工程図に示されているように、被処理水を紫外線酸化装置2、ベルオキシド基を含む硫黄化合物除去装置16、脱イオン処理装置14の順で処理する。

【0048】紫外線酸化装置2では、添加したベルオキシド基を含む硫黄化合物が全て消費されるとは限らず、該化合物が紫外線酸化処理水中に残留する可能性がある。この残留したベルオキシド基を含む硫黄化合物を除去装置16にて除去した後、脱イオン処理装置14に通水することで、ベルオキシド基を含む硫黄化合物が脱イオン処理装置14に悪影響を及ぼすことを防止できるという効果が得られる。

【0049】ベルオキシド基を含む硫黄化合物除去装置16としては、例えば、適当な触媒を充填した触媒充填塔若しくは活性炭塔又はこれらを併用した装置等を用いることができる。触媒充填塔に充填する触媒としては、ベルオキシド基を含む硫黄化合物を分解するものであればいずれのものでも使用することができ、例えば白金系、ゼオライト系、アルミナ系の触媒等を用いることができる。また、活性炭塔に充填する活性炭としても、目的を達成できるものであればいずれのものでも使用することができ、例えば、ヤシガラ系、石炭系の活性炭等を用いることができる。さらに、ベルオキシド基を含む硫黄化合物除去装置16としては、紫外線照射によってベルオキシド基を含む硫黄化合物を分解するものでもよい。

【0050】本発明に係る有機物含有水の処理方法は、前記の如く、各種廃水の処理や、半導体製造用水、液晶ディスプレイ製造用水等の電子産業用超純水の製造、医薬品用水製造、火力発電所や原子力発電所の復水の補給水製造等の種々の分野において適用できるが、特に電子産業用超純水の製造に好適に用いることができる。

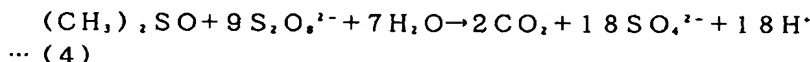
【0051】超純水の製造工程は以下に述べるように幾つかの工程に分かれており、本発明に係る有機物含有水の処理方法は、有機物の酸化処理を工程中に含むシステムに適用できる。すなわち、超純水製造工程は、原水に含まれる不純物の大部分を除去する一次純水システムと、一次純水に含まれる少量の不純物を完全に除去して理論純水に近い不純物濃度にまで水質を向上した超純水を製造するサブシステムと、製造された超純水を半導体洗浄用水等として使用した後の洗浄排水を回収して再利用するための排水回収システムとからなっている。

【0052】一次純水システムでは原水を、凝集濾過装置、逆浸透膜装置、脱気装置、再生設備を備えたイオン交換装置等に通し、原水に含まれる無機物及び有機物、さらには微粒子等の大部分を除去する。サブシステムにおいては、一次純水システムで得られた一次純水を紫外線酸化装置、再生設備を有しないカートリッジタイプのイオン交換装置、限外濾過装置等に通し、一次純水中の

無機物、有機物、微粒子等の濃度を極限まで低減せしめ、目的とする超純水を得る。また排水回収システムにおいては、洗浄排水を活性炭濾過装置、紫外線酸化装置、イオン交換装置に通し、排水中の無機物及び有機物を除去する。

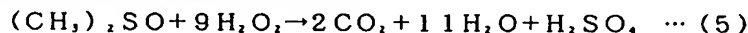
【0053】本発明に係る有機物含有水の処理方法は、上記サブシステム及び排水回収システムにおいて実施される有機物の紫外線酸化処理に適用することが可能である。このように本発明を超純水製造に適用した場合は、通常、一次純水システムにて処理された一次純水、又は、該一次純水に排水回収システムにて処理された排水回収処理水を混合した水や、回収排水が、本発明における被処理水として用いられることになるが、もとよりこれらに限定されるものではない。

【0054】



【0055】比較例1

ペルオキシ二硫酸ナトリウムに代えて、過酸化水素をジメチルスルホキシドの分解に必要な理論量（約250ppm）含む原水を用いたこと以外は、実施例1と同様に※



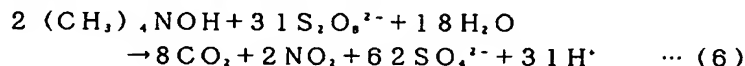
【0056】

【表1】

添加剤	処理水TOC濃度
ペルオキシ二硫酸ナトリウム	<0.5ppm
過酸化水素	7.2ppm

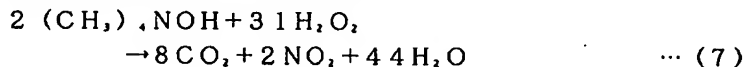
【0057】実施例2

ステンレススチール製の水槽に、有機物としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TOC濃度6ppm）



【0058】比較例2

ペルオキシ二硫酸ナトリウムに代えて、過酸化水素液をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの分解に必要な理論量（約70ppm）含む原水を用いたこと以外は、☆



【0059】

【表2】

添加剤	処理水TOC濃度
ペルオキシ二硫酸ナトリウム	0.9ppm
過酸化水素	5.8ppm

【0060】表1及び表2より、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを添加した後に紫外線を照射することで、過酸化水素を用いた場合では分解が困難な有機物を酸化分解で

※【実施例】以下に実施例、比較例及び実験例を挙げて、本発明を具体的に示す。

実施例1

ステンレススチール製の水槽に、有機物としてジメチルスルホキシド（TOC濃度20ppm）、及び、ペルオキシド基を含む硫黄化合物としてペルオキシ二硫酸ナトリウムをジメチルスルホキシドの分解に必要な理論量（約2000ppm）含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ（千代田工販株式会社製SGL-500）2本を水中に位置するように設置した。水温は24℃であった。低圧水銀ランプを30分間点灯した後、得られた処理水のTOC濃度を測定した。その結果を表1に示す。ここで理論量とは下記式（4）より導かれた量である。

※して実験を行った。この方法は従来法の紫外線酸化法に相当する。その結果を表1に示す。ここで理論量とは下記式（5）より導かれた量である。

★m）、及び、ペルオキシド基を含む硫黄化合物としてペルオキシ二硫酸ナトリウムをテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの分解に必要な理論量（約460ppm）含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ（同前）2本を水中に位置するように設置した。水温は24℃であった。低圧水銀ランプを30分間点灯した後、得られた処理水のTOC濃度を測定した。その結果を表2に示す。ここで理論量とは下記式（6）より導かれた量である。

☆実施例2と同様にして実験を行った。この方法は従来法の紫外線酸化法に相当する。その結果を表2に示す。ここで理論量とは下記式（7）より導かれた量である。

きることが明らかである。

【0061】実施例3

加熱ヒーターを備えたステンレススチール製の水槽に、有機物としてイソプロピルアルコール（TOC濃度6ppm）、及び、ペルオキシド基を含む硫黄化合物としてペルオキシ二硫酸ナトリウムをイソプロピルアルコールの分解に必要な理論量（約360ppm）含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ（同前）2本を水中に位置するように設置した。水温を25℃、35℃、45℃、60℃、70℃にそれぞれ保ちながら、低圧水銀ラ

ンプを10分間点灯した後、得られた処理水のTOC濃度を測定した。その結果を表3に示す。ここで理論量とは先に示した式(3)より導かれた量である。表3より、被処理水の水温が高いほど有機物の分解効率が向上することは明らかである。

【0062】

【表3】

温度	処理水TOC濃度
25℃	4.2ppm
35℃	3.9ppm
45℃	2.1ppm
60℃	0.9ppm
70℃	0.6ppm

【0063】実施例4

イソプロピルアルコールをTOC濃度として約6ppm、被酸化性無機物として過酸化水素を300ppm含む原水を用意した。該原水を活性炭を充填したカラムに通した後、原水にベルオキシド基を含む硫黄化合物としてベルオキシ二硫酸ナトリウムをイソプロピルアルコールの分解に必要な理論量(約360ppm)添加した。さらに、この原水50リットルをステンレススチール製の水槽に入れ、低圧水銀ランプ(同前)2本を水中に位置するように設置した。水温は24℃であった。低圧水銀ランプを30分間点灯した後、得られた処理水のTOC濃度を測定した。その結果を表4に示す。ここで理論量とは先に示した式(3)より導かれた量である。

【0064】比較例3

原水を活性炭カラムに通水することなくベルオキシ二硫酸ナトリウムを原水に添加したこと以外は、実施例4と同様にして実験を行った。その結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

活性炭カラムへの通水	処理水TOC濃度
あり	<0.1ppm
無し	4.2ppm

【0066】表4より、被処理水中に含まれる過酸化水素(被酸化性無機物)を予め活性炭カラムにより除去した場合には、添加したベルオキシ二硫酸イオンを無駄に消費することなく有機物を分解できると、すなわちベルオキシ二硫酸ナトリウムの添加量を低減できることは明らかである。

【0067】実験例1

ベルオキシ二硫酸ナトリウム1000ppmを含む試料水を調製し、該試料水を1cm石英セルに入れ、吸光度計を用い紫外線吸光分布を測定した。測定結果を図4

に示す。図4のグラフより、ベルオキシ二硫酸イオンは波長300nm以下の紫外線を吸収することが明らかである。したがって、被処理水に紫外線を照射する光源として主たる発光波長が300nm以下である低圧水銀ランプを用いることにより、効率良く遊離ラジカルを生成させることができることが明らかである。

【0068】実施例5

ステンレススチール製の水槽に、有機物としてイソプロピルアルコール(TOC濃度約6ppm)、及び、ベルオキシド基を含む硫黄化合物としてベルオキシ二硫酸ナトリウムをイソプロピルアルコールの分解に必要な理論量(約360ppm)含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ(同前)2本を水中に位置するように設置した。該低圧水銀ランプ2本分の消費電力は36Wであった。低圧水銀ランプを点灯しながら、逐次、水中のTOC濃度を測定した。また、前記低圧水銀ランプに代えて高圧水銀ランプ(千代田工販株式会社製H400PQ)1本を用いた場合についても同様の実験を行った。該高圧水銀ランプの消費電力は400Wであった。いずれの実験も水温25℃で行った。実験結果を図7に示す。ここで理論量とは先に示した式(3)より導かれた量である。

【0069】図7のグラフより、TOC濃度が0.5ppm以下になるまでの所要時間は、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプいずれも約30分必要であることがわかる。この時、それぞれの水銀ランプが消費した電力を計算すると、低圧水銀ランプは18W、高圧水銀ランプは200Wであり、低圧水銀ランプを用いることで電力費を節減できることは明らかである。

【0070】実施例6

ステンレススチール製の水槽に、有機物としてイソプロピルアルコール(TOC濃度6ppm)を含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ(同前)2本を水中に位置するように設置した。原水にベルオキシド基を含む硫黄化合物としてベルオキシ二硫酸ナトリウムをイソプロピルアルコールの完全分解に必要な理論量の1.0倍量(360ppm)、0.7倍量(252ppm)、0.6倍量(216ppm)となるように加え、低圧水銀ランプを点灯しながら、逐次、TOC濃度を測定した。その結果を図8に示す。ここで理論量とは先に示した式(3)より導かれた量である。

【0071】図8のグラフより、ベルオキシ二硫酸ナトリウムの添加量がイソプロピルアルコールの完全酸化分解に必要な理論量未満であっても、有機物の除去が完了することは明らかである。また、理論量の0.6倍以下では処理水中に有機物が残留し、有機物濃度を著しく低減せしめることが困難である。

【0072】実施例7

ステンレススチール製の水槽に、有機物としてイソプロピルアルコール(TOC濃度6ppm)、及び、ベルオ

キシド基を含む硫黄化合物としてベルオキシ二硫酸ナトリウムをイソプロピルアルコールの分解に必要な理論量（約360ppm）含む原水を50リットル入れ、低圧水銀ランプ（千代田工販株式会社製SGL-500）2本を水中に位置するように設置した。水温は24℃であった。低圧水銀ランプを30分間点灯した後、紫外線酸化処理水のTOC濃度及び比抵抗を測定した。さらに、*

サンプル	処理水TOC濃度	処理水比抵抗
紫外線酸化処理後	<0.1ppm	2.0KΩ・cm
脱イオン処理後	<0.1ppm	1.5MΩ・cm

【0074】表5より、ベルオキシ二硫酸イオンを含む塩を添加した後に紫外線を照射し、さらに脱イオン処理を施すことで、有機物濃度を著しく低減せしめ、かつ、純度の高い純水を得ることができることが明らかである。

【0075】実験例2

純水にベルオキシ二硫酸ナトリウムを約360ppmとなるように添加した試料水を用意した。該試料水50mlとイオン交換樹脂10gとを100mlビーカーに入れ、7日間攪拌した後、水中に含まれるTOC濃度を測定した（実験A）。また、上記試料水を活性炭カラムに通水した後、該試料水50mlとイオン交換樹脂10gとを100mlビーカーに入れ、同様の実験を行った（実験B）。またブランク実験として、純水50mlとイオン交換樹脂10gとを100mlビーカーに入れ、同様の実験を行った（実験C）。その結果を表6に示す。

【0076】

【表6】

サンプル	TOC濃度
試料水	0.4ppm
活性炭カラムで処理した試料水	<0.1ppm
純水	<0.1ppm

【0077】表6より次のことがわかる。まず、実験Aでは攪拌後の水にTOCが検出され、ブランク実験Cでは攪拌後の水にTOCが検出されていないことから見て、ベルオキシ二硫酸イオンがイオン交換樹脂の劣化（酸化による劣化）促進に寄与していることが明らかである。すなわち、実験Aではベルオキシ二硫酸イオンによってイオン交換樹脂が劣化し、劣化したイオン交換樹脂から有機物が流出したものである。また、試料水を活性炭で処理した実験Bでは攪拌後の水にTOCが検出されていないことから見て、ベルオキシ二硫酸イオン含有水を活性炭で処理することによりベルオキシ二硫酸イオンを除去することができ、このベルオキシ二硫酸イオン

* 紫外線酸化処理水を、陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を当量混合した樹脂カラム（脱イオン処理装置）に通し、得られた脱イオン処理水のTOC濃度及び比抵抗を測定した。その結果を表5に示す。ここで理論量とは先に示した式（3）より導かれた量である。

【0073】

【表5】

除去後の水をイオン交換樹脂に通水することで、ベルオキシ二硫酸イオンによるイオン交換樹脂の劣化を防止できることが明らかである。

【0078】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明に係る有機物含有水の処理方法は、有機物の酸化分解効率を向上させることができ、かつ従来の紫外線酸化法では除去が困難であった有機物を酸化分解することができるとともに、被処理水の処理コストの低減に寄与できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理工程の一例を示す工程図である。

【図2】加熱工程を含む本発明の処理工程の一例を示す工程図である。

【図3】被酸化性無機物処理工程を含む本発明の処理工程の一例を示す工程図である。

【図4】ベルオキシ二硫酸ナトリウムを含む水の紫外線吸光分布を示すグラフである。

【図5】脱イオン処理工程を含む本発明の処理工程の一例を示す工程図である。

【図6】ベルオキシド基を含む硫黄化合物除去工程及び脱イオン処理工程を含む本発明の処理工程の一例を示す工程図である。

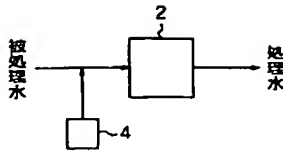
【図7】低圧水銀ランプ及び高圧水銀ランプをそれぞれ用いて本発明を実施した場合における水中のTOC濃度の経時変化を示すグラフである。

【図8】ベルオキシ二硫酸ナトリウムの添加量を変えて本発明を実施した場合における水中のTOC濃度の経時変化を示すグラフである。

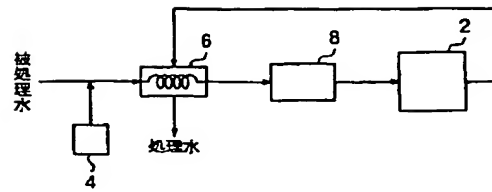
【符号の説明】

- 2 紫外線照射装置
- 4 ベルオキシド基を含む硫黄化合物の添加手段
- 6 熱交換器
- 8 補助加熱装置
- 10 被酸化性無機物処理装置
- 14 脱イオン処理装置
- 16 ベルオキシド基を含む硫黄化合物除去装置

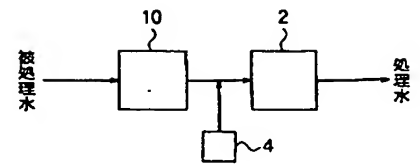
【図1】



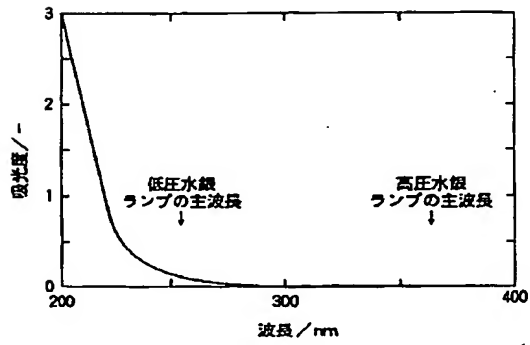
【図2】



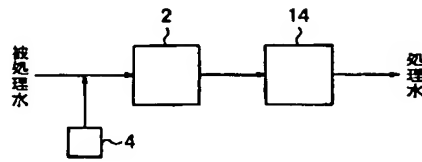
【図3】



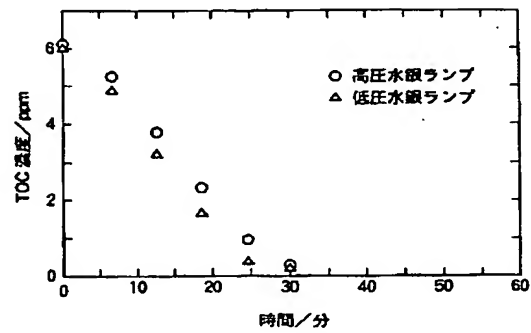
【図4】



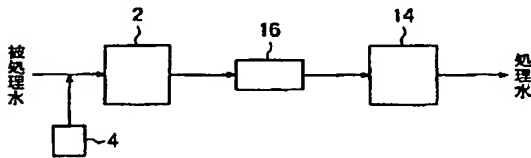
【図5】



【図7】



【図6】



【図8】

